Deutsche Kl.:

22 a, 55/00



Auslegeschrift 2321511

Aktenzeichen: P 23 21 511.4-43 Anmeldetag: 27. April 1973

Offenlegungstag: -

Auslegetag: 25. Juli 1974

Ausstellungspriorität:

30 Unionspriorität

(I) (I)

Datum:

Aktenzeichen:

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten

Zusatz zu:

Ausscheidung aus: -

(1) Anmelder: Dainippon Ink and Chemicals, Inc., Tokio

Vertretergem. §16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;

Koenigsberger, R., Dipt.-Chem. Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Pat.-Anwälte, 8000 München

Als Erfinder benannt: Ando, Hirohito, Urawa, Saitama; Tagaki, Kunihiko, Tokio (Japan)

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

DT 2321511

15

Patentansprüche:

 Verfahren zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten der allgemeinen Formel

worin X ein Halogenatom, n 0 oder eine ganze Zahl von 1 bis 4 und R eine direkte Bindung, zo einen zweiwertigen aromatischen Rest oder einen zweiwertigen heterocyclischen Rest bedeutet, d adurch gekennzeich net, daß man eine Verbindung der allgemeinen Formel

worin X, n und R die zuvor gegebenen Definitionen besitzen, zusammen mit einem Kondensations- 35 mittel in einem inerten organischen Lösungsmittel erwärmt.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur im Bereich von 60 bis 130°C erwärmt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 80°C erwärmt.

 Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Kondensationsmittel 45 Phosphorpentachlorid oder Phosphorpentabromid verwendet.

Verweinder.
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als inertes organisches Lösungsmittel Benzol, Toluol, Xylol, Chlorben- σοle, Chloräthane, Nitrobenzol, Decahydronaphthalin oder Dinhenyläther verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung 60 von Isoindolenon-Pigmenten.

Bekannte Verfahren zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten sind beispielseweise in den schweizerischien Patentschriften 346/218, 348/496 und 363/980 beschrieben. Bei diesen bekannten Verfahren wird ein 63 Isoindolin, das drei oder mehr Halogenatome an dem aromatischen Kern entbällt, mit einer primären Polyaminoverbindung umgesetzt, vg. le beispielsweise

die folgenden Reaktionsformeln

25 Cl
$$CH_3$$
 (3)
 $C C O CH_3$ $NH + H_2N - NH_3 \rightarrow$

Dabei erhält man Pigmente der Formel

Bei einem in der USA.-Patentschrift 2 537 352 beschriebenen Verfahren wird ein Isoindolin-1-on, das keinen Substituenten oder das zwei Substituenten am aromatischen Kern enthält, mit einem zweiwertigen aromatischen Diamin umgesetzt. Die praktische Durchführung dieser Verfahren bringt jedoch viele Probleme mit sich. Beispielsweise sind der Herstellung 55 von Isoindolin-1-on viele Beschränkungen aufgelegt; Halogenphthalimide oder o-Cyanobenzoesäureester, die als Ausgangsmaterialien dienen, sind nicht leicht erhältlich und wird ein Halogenphthalimid als Ausgangsmaterial verwendet, ist es schwierig, das Zwischenprodukt in hoher Reinheit und guter Ausbeute zu erhalten. Wird Isoindolin-1-on mit einem Diamin umgesetzt, so muß bei den obenerwähnten Reaktionen (1) und (3) Eisessig als Reaktionsmedium vorhanden sein. Bei der Umsetzung (2) tritt eine schnelle Kondensationsreaktion auf, und dadurch wird es schwierig, diese Umsetzung zu regulieren.

Der Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, die Nachteile der bekannten Verfahren zu überGegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten, wobei Verbindungen der allgemeinen Formel

worin X ein Halogenatom, n 0 oder eine ganze Zahl
von 1 bis 4 und R eine direkte Bindung, einen zweisyertigen aromatischen Rest oder einen zweiwertigen
heterocyclischen Rest bedeutet, zusammen mit einem
Kondensationsmittel (Dehydratisierungsmittel) in
einem inerten organischen Lösungsmittel erwärmt
werden, um eine intramolekulare Dehydrokondensation zu bewirken. Bei dieser Umsetzung werden
leindolenon-Primente der allegemeinen Formel

worin X, n und R die zuvor gegebenen Definitionen besitzen, in hohen Ausbeuten und hoher Reinheit 35 erhalten.

Vorzugsweise verwendet man dabei als Kondensationsmittel Phosphorpentachlorid oder Phosphornentalyzamid

Als inertes organisches Lösungsmittel, das oben 40 erwähnt wurde, kann man bevorzugt Benzol, Toluol, Xylol, Monochlorbenzol, o-Dichlorbenzol, Trichlorbenzol, Dichloräthan, Trichloräthan, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Decahydronaphthalin, Diphenyläther usw. verwenden. Die Menge an Kondensationsmittel 45 sollte mehr als 2 Mol-Verhältnisse und bevorzugt 3 bis 4 Mol-Verhältnisse betragen. Beim Erwärmen ist eine Temperatur über 60°C erforderlich. Eine Temperatur, die über 130°C liegt, ist nicht wünschenswert, da das Produkt verunreinigt wird und der Pigment- 50 wert vermindert wird. Optimale Erwärmungstemperaturen liegen im Bereich von 70 bis 80°C. Die Umsetzung ist in ungefähr 0,5 bis 4 Stunden beendigt, sie ist sehr einfach und bei ihrer Durchführung in technischem Maßstab treten keine Probleme auf. 55

Die Verbindung der Formel I; die als Ausgangsmaterial zur Herstellung der erfündungsgemäßen Isoindolenon-Pigmente verwendet wird, kann sehr leich erhalten werden, indem man Phthasäureanhydrid oder Halogenphthalsäureanhydrid mit 1 bis 4 Haolegenatomen im aromatischen Diamin oder einem heterocyclischen Diamin in einem inerten organischen Lösungsmittel unter Verwendung eines Kondensationsmittels wie Phosphorpentachlorid, Phosphoroxybromid oder Acetylbromid kondensiert und dann Ammoniakwasser zud er Reaktionsmischung zugibt

oder direkt Ammoniakgas in die Reaktionsmischung einbläst. Als inerte organische Lösungsmittel werden bevorzugt solche verwendet, die eine intramolekulare Dehydrokondensationsreaktion bewirken.

Als Beispiele von Halogenphthalsäureanhydriden, die 1 bis 4 Halogenatome im aromatischen Kern enthalten und die als eines der Ausgangsmaterialien zur Herstellung der Verbindung der Formel I verwendet werden können, seien erwähn.

Chlorphthalsäureanhydrid,
 Chlorphthalsäureanhydrid,

3,4-Dichlorphthalsäureanhydrid,

3,5-Dichlorphthalsäureanhydrid,

3,6-Dichlorphthalsäureanhydrid,
 4,5-Dichlorphthalsäureanhydrid,

3,4,5-Trichlorphthalsäureanhydrid,

3,4,6-Trichlorphthalsäureanhydrid,

3,4,5,6-Tetrachlorphthalsäureanhydrid,
 3-Bromphthalsäureanhydrid,

4-Bromphthalsäureanhydrid,

3,4-Dibromphthalsäureanhydrid,
 3,5-Dibromphthalsäureanhydrid,

3,6-Dibromphthalsäureanhydrid,

4,5-Dibromphthalsäureanhydrid,
 3,4,5-Tribromphthalsäureanhydrid,

3,4,5-Tribromphthalsaureanhydrid, 3,4,6-Tribromphthalsaureanhydrid,

3,4,5,6-Tetrabromphthalsäureanhydrid,
 3-Fluorphthalsäureanhydrid,

4-Fluorphthalsäureanhydrid, 3,4-Difluorphthalsäureanhydrid,

3,5-Difluorphthalsäureanhydrid,

3,6-Difluorphthalsäureanhydrid, 4,5-Difluorphthalsäureanhydrid,

3,4,5-Trifluorphthalsäureanhydrid, 3,4,6-Trifluorphthalsäureanhydrid und 3,4,5,6-Tetrafluorphthalsäureanhydrid.

Als aromatische Diamine oder heterocyclische Diamine, die als weitere Ausgangsstoffezur Herstellung der Verbindung der Formel I verwendet werden können, kann man Diamine, die man bis jetzt als Rohmaterialien zur Herstellung von Isoindolenon-Pigmenten verwendet hatte, einsetzen. Als Beispielsscher Diamine, Benzidin, o- Diamisidin, o-, m-7-Dielme, 3,3'-Dielhorenzidin, 4,4'-Di-Jaminodiphenylmethan, 4,4'-Di-aminodiphenylmethan, 2,2'-Di-aminodiphenylläter, 1,5-Diaminodiphenylläter, 1,5-Diaminopaphtalin, 2,2'-Di-aminodiphenyl, 2,6-Diaminopaphtalin, 2,2'-Di-aminodiphenyl, 2,6-Diaminopaphtalin, 2,2'-Di-aminodiphenyl, 2,6-Diaminopaphtalin, 2,6'-Diaminodiphenyl, 2,6-Diaminopaphtalin, 2,6'-Diaminopaphtalin, 2,6'-D

Das Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I wird im folgenden in Form eines Vergleichsbeispiels erläutert.

Vergleichsbeispiel

5 4 g p-Phenylendiamin werden in 900 ml Dimethylformamid unter Rihren bei Zimmertemperatur gelöst. Zu der so erhaltenen Lösung fligt man 300 g Tetrachlorphthalsäureanhydrid und häit die Temperatur unter 30°C. Die entstehende Lösung wird dann i Stunde gerührt und mit 44 ml brosphortristen torpfenweise Temperatur während 2 Stunden gerührt. Lampsam gibt man 80,5 ml 28 gewichtsprozentiges Ammoniakwasser zu der Reiktionsnischung, in der das ausgefüllte Kondensat suspendiert vorliegt. Die dischung wird bei 30°C während 4 Stunden gerührt, dabei fällt ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Die Mischung wird in 11 Eiswasser gegossen und

BNSDOCID < DE

232151181 1 >

55

filtriert. Der farblose Rückstand wird erneut in 21 Wasser suspendiert und 1 Stunde bei 90°C gerährt. Anschließend wird heiß filtriert und dann wird der Niederschlag getrocknet. Die Ausbeute beträgt 329 g. In der Zeichnung ist das IR-Absorptionsspektrum des Produktes dargestellt. Das Spektrum bestätigt, daß das Produkt eine Verbindung der folgenden Strukturformel ist

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Wenn nicht anders angegeben, sind alle Teile durch das Gewicht ausgedrückt.

13,6 Teile Verbindung der Strukturformel

und 12.5 Teile Phosphorpentachlorid werden in 100 Teilen Trichiorbenzlo bei einer Temperatur von 70 bis 80°C während 3 Stunden gerührt, abgekühlt 32 md filtriert. Der Rückstand wird mit ausreichend Methanol und dann mit Wasser gewaschen und getrochnet. Man erhält 10.7 Teile einer rödikgalben Verbindung, Vergleicht man die so erhaltene Verbindung mit der bekannten Verbindung mit Alle Spektrum, so wird bestätigt, daß die Verbindung ein Pigment der Strukturformel

darstellt.

Eine Farbe, die man erhält, indem man das so erhaltene Pignent zusammen mit einem Melaminalkydharz verknetet, wird auf eine Zimplatte gesprüht und bei einer Temperatur von 120°C gebrannt. Für »Ausbilutungsversuches wird eine Farbe aus Titan- oc weiß/Melaminalkydharz auf die beschichtete Oberfläche der Zimplatte gesprüht und bei einer Temperatur von 140 bis 160°C gebrannt. In keinem Fall trat ein Ausbluctn auf.

Es wurde weiterhin eine Farbe hergestellt, indem 65 man das Pigment und ein Melaminalkydharz zusammen mit Titanweiß in der 10fachen Menge, bezogen auf das Pigment, verknetete. Diese Farbe

wurde auf eine Zinnplatte gesprüht und bei einer Temperatur von 120°C gebacken. Die Probe wurde auf ihre Wetterbeständigkeit untersucht, man erhielt sehr gute Ergebnisse.

Beispiel 2

15,0 Teile einer Verbindung der Strukturformel

und 25.8 Teile Phosphorpentabromid wurden in 150 Teilen Benzol unter Rückfüls erwärmt und 20 während 3 Stunden erwärmt und gerührt. Nach dem Kühlen wurde die Mischung mit 10 Teilen Pridin vernischt, filtriert und mit ausreichend Benzol, Methanol und beißem Wasser in der angegebenen Reihenfolge gewaschen. Die entstehende Verbindung wurde 25 getrocknet und 100 Teile einer Verbindung mit oranger Farbe wurden erhalten. Ein Vergleich der bekannten Verbindung duch IR-Spektrum zeigte, daß die Verbindung, die man so erhielt, ein Pigment der Strukturformel

war.

Das Pigment wurde mit Vinylchloridharz mit er45 wärmten Walzen verknetet, man erhielt eine klare
orangegefärbte Folie aus Vinylchloridharz. Das Pigment selbst zeigte eine sehr gute Wärmebeständigkeit,
Migrationsbeständigkeit und Wetterbeständigkeit,

Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei man 13,9 Teile einer Verbindung der Strukturformel

verwendete; man erhielt 11,2 Teile einer bläulichgelben Verbindung. Vergleich mit der bekannten Verbindung durch IR-Spektrum zeigte, daß die Ver25

war

bindung ein Pigment der Strukturformel

Beispiel 4

15,6 Teile Verbindung der Strukturformel

und 12,5 Teile Phosphorpentachlorid werden bei 70 his 80°C erwärmt und dann während 3 Stunden mit 150 Teilen Toluol gerührt. Noch dem Abkühlen wird 30 die Mischung mit 10 Teilen Pyridin vermischt, filtiert und dann mit ausreichend Toluol, Methanol und helßem Wasser in der angegebenen Reihenfolge vermischt und gertocknet. Man erhält 10,2 Teile einer föltlichen Verbindung, Ein Vergleich mit der be- 35 kannten Verbindung durch R.-Absorptionsspektrum zeigte, daß die so erhaltene Verbindung ein Pigment ist der folgeande Strukturfonen.

Weiterhin wurden Farben hergestellt, indem man die Pigmente der Beispiele I und 4 und Melamin-alkydharz zusammen mit Titanweiß in der 20fachen Menge verknetete und dann wurden die Farben auf Zunpalten aufgestrichen und 2 Jahre lang dem Wetter ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle I aufgeführt.

Tabelle I

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	
Farbton des Pigments	rötlich- gelb	orange	bläulich- gelb	rot	65
Farbunterschied	0,92	2,12	3,45	4,82	
(⊿E)		l			

Beispiel 5

8,0 Teile einer Verbindung der Formel

und 8,4 Teile Phosphorpentachlorid wurden bei 60°C erwärmt und 1 Stunde in 80 Teilen Trichlorbenzol gerühtt. Dann wurde Ammoniakas bis zur
15 Neutralisation eingeblasen, die Reaktionsmischung
wurde gekühtt und filterit. Der Rückstand wurde
mit ausreichend Athanol und dann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man eribielt eine klare gelbe
verbindung. Das IR-Absorptionsspektrum zeigte, daß
20 die Verbindung ein Pigment der Strukturformel

Beispiel 6

13,6 Teile einer Verbindung der Strukturformel

und 10,5 Teile Phosphorpentachlorid wurden während 4 Sunden in 120 Teilen Deschylronaphthalin bei 70. 50 bis 80°C erwärmt, dann mit 3,8 Teilen Formamid vermischt, gekühlt und filtert. Der Rückstand wurde mit ausreichend Methanol und dann mit heißem Wasser gewaschen. Man erhielt eine klar orange Verbindung. Das IR-Spektrum zeigte, daß die Versbindung ein Pigment der Strukturformel.

409 530/385

Beispiel 7

10,8 Teile einer Verbindung der Strukturformel

und 34,4 Teile Phosphorpentabromid wurden bei 120°C während 30 Minuten in 100 Teilen Dichloräthan gerührt, mit Ammoniakgas neutralisiert, gekühlt und filtriert. Der Rückstand wurde mit Me-15 thanol und dann mit heißem Wasser gewaschen. Man erhielt eine bläutichgeble Verbindung, Das 1R-Absorptionsspektrum zeigte, daß die Verbindung ein Pigment der Stuckturfomet.

war.

Beispiel 8

20,7 Teile einer Verbindung der Strukturformel

und 12,5 Teile Phosphorpentachlorid wurden bei 70 d bis 80°C während 4 Stunden in 150 Teilen Trichlorbenzol gerührt, 10 Teile wasserfreies Natrimacetal wurden zugefügt, und die Reaktionsnischung wurden führert und bei einem Femperstelle mit ausreichend Mittend und dann mit heißem Wasser gewaschen und gerrocknet. Man erhielt eine klar gebliche Verbindung. Das IR-Absorptionsspektrum zeigt, daß die Verbindung ein Pigment der Strukturformel

war.

Beispiel 9

13,0 Teile einer Verbindung der allgemeinen Strukturformel

und 12,5 Teile Phosphorpentachlorid wurden bei 20 100°C während 1,5 Stunden in 150 Teilen Xylol gerührt, gekühlt und illtriert. Der Rückstand wurde dann mit ausreichend Xylol, Methanol und heißem Wasser in der angegebenen Reihenfolge gewaschen. Man erhielt eine jeglbliche Verbindung. Das IR-18-3 Absorptionsspektrum zeigte, daß die Verbindung ein Pigment der folgenden Strukturforpel war.

Beispiel 10

Eine Vielzahl von Verbindungen der Fo:mel I unde als Ausgangsmaterialien verwendet und auf gleiche Weise wie in den obigen Beispielen beschrieben behandelt, wobeiman eine Vielzahl von Isoindolenonen erhielt. In der folgenden Tabelle II sind in der Spalte I

Komponenten der Formel I, in der Spalte 2

$$-NH-R-HN-$$

Komponenten der Formel I und in der Spalte 3 die Farbtönungen der erhaltenen Pigmente aufgeführt.

Tabelle II Komponente der Formel I

	Romponene da l'ormer i						
CO- Xn CONH ₂	—NH—R—HN—	Farbtönung des erhaltenen Pigments					
CI CONH2	—ин—ии—	Bläulichgelb					
desgl.	-NH HN-	Bläulichgelb					
desgl.	-NH-CH ₃ CH ₃ NH-	Rot					
desgl.	−NH ← CH₂ ← HN−	Bläulichgelb					
desgl.	-NH-O-HN-	Gelb					
desgl.	−NH ← NHCO ← HN−	Rötlichgelb					
desgl.	-NH-CI CI	. Gelb					
desgl.	-NH-_N=N-_HN-	Gelblichorange					
desgl.	-NH-———————————————————————————————————	Orange					
desgI.	-NH	Bläulichgelb					
desgl.	-NH-SC-HN-	Gelb					
	N	I					

Fortsetzung

CO-CONH ₂	—NH—R—HN—	Farbtönung des erhaltenen Pigments	
CI CO—	-NH-<->-HN-	Rötlichgelb	
CI CO— CI CONH ₂	-NH-——HN-	Rötlichgelb	
CO-CONH ₂	OCH ₃ OCH ₃ -NH-	Gelb	
Br CO— Br CONH ₂	-NH-CH ₅ CH ₅	Rot	
	TT 4 DL 4 7-1-1		

Hierzu 1 Blatt Zeichnungen

ZEICHNUNGEN BLATT I

